

**Removal of spinning solvents from soln. spun fibres - by extn. with a second solvent e.g. mono- and di-alkyl ether(s) of polyalkylene polyglycol(s)**

**Patent Assignee:** ALLIED-SIGNAL INC

**Inventors:** BERENBAUM M B; BOSE A; HACKER S M; IZOD T P; LITT M H

### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9312276	A1	19930624	WO 92US10571	A	19921209	199326	B
US 5230854	A	19930727	US 91803883	A	19911209	199331	
EP 616651	A1	19940928	WO 92US10571	A	19921209	199437	
			EP 93900966	A	19921209		
JP 7501859	W	19950223	WO 92US10571	A	19921209	199517	
			JP 93511016	A	19921209		
JP 3166858	B2	20010514	WO 92US10571	A	19921209	200129	
			JP 93511016	A	19921209		

**Priority Applications (Number Kind Date):** US 91803883 A ( 19911209); US 91803860 A ( 19911209)

**Cited Patents:** DE 1052057; EP 62789; EP 64167; GB 1214540; US 4334102

### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9312276	A1	E	50	D01F-013/04	
Designated States (National): JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
US 5230854	A		11	D01F-013/04	
EP 616651	A1	E		D01F-013/04	Based on patent WO 9312276
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE					

JP 7501859	W		11	D01F-013/04	Based on patent WO 9312276
JP 3166858	B2		15	D01F-013/04	Previous Publ. patent JP 7501859
					Based on patent WO 9312276

**Abstract:**

WO 9312276 A

A process for extracting a first spinning solvent from a soln. spun fibre comprises: (a) extracting a continuous length of fibre contg. a first spinning solvent with a second extraction solvent for sufficient time to form a soln. of the extracted first spinning solvent and the second extraction solvent and a fibre contg. the second solvent, the fibre being free of the first solvent and of indefinite length, the second extraction solvent is selected from (1) a solvent in which the first spinning solvent is soluble at a first temp. T1, and insoluble at a second temp. T2, such that the second extraction solvent is capable of extracting the first spinning solvent from the fibre at T1 to form a first soln. and on subjecting the first soln. to T2, a first heterogeneous mixt. is formed comprising two distinct liq. phases, a first liq. phase comprising predominantly first spinning solvent and a second liq. phase comprising predominantly the second extraction solvent; and (2) a second extraction solvent in which the first spinning solvent is soluble, which second extraction solvent is soluble in a third extraction solvent which is immiscible in the first spinning solvent, the third extraction solvent is capable of extracting all or a portion of the second extraction solvent from the second soln. comprising the second extraction solvent and the spinning solvent to form a second heterogeneous liq. mixt. comprising two distinct phases, a third liq. phase comprising the first spinning solvent, and a fourth liq. phase comprising the second extraction solvent and the third extraction solvent.; (b) separating the first soln. or the second soln. into first and second liq. phases by subjecting the first soln. to a second temp, T2, for sufficient time to form a first heterogeneous mixt. or by extracting the second soln. with a third extraction solvent for a time sufficient to form a second heterogeneous liq. mixt.; and (c) recycling the second phase or the fourth phase to the extraction step.

USE - Useful for the removal of spinning solvents from soln. spun fibres e.g. ultra high MW linear PE fibres which are used in the fabrication of impact resistant articles.

(Dwg.0/1)

US 5230854 A

Extn. of a first spinning solvent from a soln. spun polymer, fibre comprises: (a) extracting a continuous length of fibre contg. a first spinning solvent with a second extracting solvent; (b) extracting the first soln. with a third extracting solvent, to form a heterogeneous liq. mixt. comprising two distinct liq. phases; (c) sepg. the first and second phases of (b); and (d); sepg. the second extracting solvent from the third extracting solvent; and recycling the second extracting solvent to extracting step (a) and the third extracting solvent to extracting step (b).

USE/ADVANTAGE - For extracting e.g. mineral oil from e.g. polyethylene using extn. solvent.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9520670

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-501859

第3部門第5区分

(43)公表日 平成7年(1995)2月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

D 0 1 F 13/04

6/04

識別記号

庁内整理番号

F I

7199-3B

A 7199-3B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-511016  
 (86)(22)出願日 平成4年(1992)12月9日  
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)6月9日  
 (86)国際出願番号 PCT/US92/10571  
 (87)国際公開番号 WO93/12276  
 (87)国際公開日 平成5年(1993)6月24日  
 (31)優先権主張番号 803, 860  
 (32)優先日 1991年12月9日  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 803, 883  
 (32)優先日 1991年12月9日  
 (33)優先権主張国 米国(US)

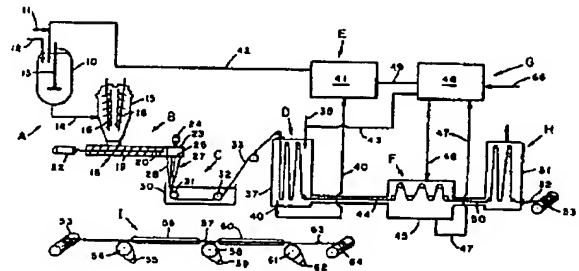
(71)出願人 アライド・シグナル・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962  
 モーリス・カウンティ、モーリス・タウン  
 シップ、コロンビア・ロード・アンド・  
 パーク・アベニュー(番地なし)  
 (72)発明者 アイソット、トーマス・ビー  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07920、  
 バスキング・リッジ、ビクトリア・ドライ  
 ブ 112  
 (74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紡出繊維から紡糸溶媒を除去する方法

(57)【要約】

本発明は、ポリエーテルのような抽出溶媒を使用する抽出により溶液紡糸繊維から紡糸溶媒を除去する方法に関する。



## 請求の範囲

1. 次の工程を含んでなる溶剤防糸織物から第1防糸溶媒を抽出する方法:

(a) 第1の防糸溶媒を含有する連続した長さの繊維を第2の抽出溶媒によって十分な接触時間抽出して、前記抽出された第1防糸溶媒と前記第2抽出溶媒の溶液および前記第2抽出溶媒を含有する、前記第1溶媒を含まないかまたは実質的に含まない実質的に無限の長さの繊維を形成させる工程; ここで第2抽出溶媒は:

(i) 前記第1防糸溶媒が第1の温度T<sub>1</sub>で可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして第2の温度T<sub>2</sub>で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため前記第2抽出溶媒は前記第1温度T<sub>1</sub>で前記繊維から前記第1防糸溶媒を抽出して前記第1防糸溶媒と前記第2抽出溶媒からなる第1の溶液を形成することができ、従ってまた前記第1溶液を前記第2温度T<sub>2</sub>に付すと、2つの異なった液相、即ち主に前記第1防糸溶媒からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶媒からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する第2の抽出溶媒、および

(ii) 前記第1防糸溶媒が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1防糸溶媒に不混和性である第3の抽出溶媒に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出溶媒にして、その第2抽出溶媒の前記第1防糸溶媒中および前記第3抽出溶媒中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶媒が前記第2抽出溶媒と前記防糸溶媒からなる第2の溶液から前記第2抽出溶媒を一部または全部抽出して2つの異なった液相、即ち主に前記第1防糸溶媒からなる第3の液相と主に前記第2抽出溶媒と前記第3抽出溶媒からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出溶媒よりなる群から選ばれるものであり、

(b) 前記第1溶液を前記の第1不均質な混合物を形成させるのに十分な時間前記第2温度T<sub>2</sub>に付することにより、または前記第2溶液を前記第3抽出溶媒で前記第2不均質な液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより前記第1溶液または前記第2溶液を分離させて前記第1および第2の液相となす工程、および

および前記第3抽出溶媒中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶媒が前記第2抽出溶媒と前記防糸溶媒からなる第2の溶液から前記第2抽出溶媒を一部または全部抽出して2つの異なった液相、即ち主に前記第1防糸溶媒からなる第3の液相と主に前記第2抽出溶媒と前記第3抽出溶媒からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出溶媒よりなる群から選ばれるものであり、

(b) 前記第1溶液を前記の第1不均質な混合物を形成させるのに十分な時間前記第2温度T<sub>2</sub>に付することにより、または前記第2溶液を前記第3抽出溶媒で前記の第2不均質な液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより、前記第1溶液または前記第2溶液を分離させて前記第1および第2の液相となす工程、および

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程。

3. 前記繊維が、約500,000と同等またはそれ以上の分子量を有するポリエチレン繊維である請求項2記載の方法。

4. 前記第1防糸溶媒が炭化水素であり、前記第2抽出溶媒がポリエーテル溶媒である請求項3記載の方法。

5. 前記防糸溶媒が鉱油である請求項4記載の方法。

6. 前記ポリエーテルが次の式:



(式中、

xは1〜約8の整数であり、そして

RおよびR'は同一または相違する、水素または炭素数1〜約4のアルキルである。)

のポリエチレングリコールエーテルおよびポリプロピレングリコールエーテルよりなる群から選ばれるポリアルキレングリコールのモノおよびジアルキルエーテルである請求項5記載の方法。

7. 次の:

(a) 前記第1防糸溶媒を含有する前記繊維と前記第2のポリエーテル抽出溶媒とを前記第1温度T<sub>1</sub>において、前記繊維から前記防糸溶媒の一部または全部

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程。

2. 繊維形成性分子量を有する重合体と防糸溶媒の防糸溶液を形成する工程: 防糸孔の上流においてはゴム状ゲルが形成されるゲル化温度よりも高い防糸温度にあり、かつ防糸孔の上流および下流の両者において実質的に第1の温度にある防糸溶液を防糸孔から押し出す工程; 防糸孔に隣接し、かつその下流の溶液をゴム状ゲルが形成される温度がより低いゲル化温度まで冷却して実質的に無限の長さの溶媒含有ゲルを形成させる工程; 第1溶媒含有ゲルを第2の揮発性溶媒で十分な接触時間抽出して前記ゲルが第1溶媒を実質的に含まない実質的に無限の長さの第2溶媒含有繊維状構造物を形成する工程; 第2溶媒含有繊維状構造物を乾燥して第1および第2の溶媒を含まない実質的に無限の長さのキセロゲルを形成する工程; および前記の第1溶媒含有ゲル、第2溶媒含有繊維状構造物、およびキセロゲルの少なくとも1つを伸長する工程を含んでなる重合体繊維の溶剤防糸法において、次の工程を含むことを改良点とする改良された方法:

(a) 第1の防糸溶媒を含有する連続した長さの繊維を第2の抽出溶媒によって十分な接触時間抽出して、抽出された第1防糸溶媒と前記第2抽出溶媒の溶液と前記第2抽出溶媒を含有する、前記第1溶媒を含まないかまたは実質的に含まない、実質的に無限の長さの繊維を形成する工程、ここで前記第2抽出溶媒は次の:

(i) 前記第1防糸溶媒が第1の温度T<sub>1</sub>で可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして第2の温度T<sub>2</sub>で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため前記第2抽出溶媒は前記第1温度T<sub>1</sub>で前記繊維から前記第1防糸溶媒を抽出して前記第1防糸溶媒と前記第2抽出溶媒からなる第1の溶液を形成することができ、従ってまた前記第1溶液を前記第2温度T<sub>2</sub>に付すと、2つの異なった液相、即ち主に前記第1防糸溶媒からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶媒からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する、第2の抽出溶媒、および

(ii) 前記第1防糸溶媒が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1防糸溶媒に不混和性である第3の抽出溶媒に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出溶媒にして、その第2抽出溶媒の前記第1防糸溶媒中お

を抽出するのに十分な時間の接触させて、前記第2溶媒を含有する無限の長さの繊維および前記の抽出された第1防糸溶媒の前記第2抽出溶媒中溶液を形成する工程、ただし、前記第2抽出溶媒は、前記第1防糸溶媒が前記第1温度T<sub>1</sub>において前記第2抽出溶媒中に可溶であるかまたは実質的に可溶であり、かつ前記第2温度T<sub>2</sub>において前記第2抽出溶媒に不溶であるかまたは実質的に不溶性であるように選ばれる。

(b) 前記溶液から前記繊維を分離する工程。

(c) 前記防糸溶媒と前記ポリエーテル抽出溶媒との前記溶液を前記第2温度T<sub>2</sub>に付して、2つの異なった液相、即ち主に前記第1防糸溶媒からなる第1の液相と主に前記第2ポリエーテル抽出溶媒からなる第2の液相からなる不均質な液体混合物を形成させる工程。

(d) 前記第1と第2の液相を分離する工程、および

(e) 前記第2液相を前記接触工程(a)に再循環させる工程を含んでなる請求項8記載の方法。

8. 前記ポリアルキレングリコールのモノおよびジアルキルエーテルが、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジエチレングリコールモノプロピルエーテルよりなる群から選ばれる請求項7記載の方法。

9. 次の:

(a) 第1の防糸溶媒を含有する連続した長さの繊維をポリエーテル系第2抽出溶媒により、前記第2抽出溶媒を含有する前記第1防糸溶媒、および前記の抽出された第1防糸溶媒と前記第2抽出溶媒を含まないかまたは実質的に含まない繊維状構造物を形成するのに十分な時間抽出する工程、ただし、前記第2抽出溶媒は、前記第1防糸溶媒が前記第2抽出溶媒に可溶であるかまたは実質的に可溶性であり、かつ前記防糸溶媒に非混和性である第3の抽出溶媒に可溶であり、前記第2抽出溶媒の前記防糸溶媒中および前記第3抽出溶媒中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶媒が前記第2抽出溶媒と前記防糸溶媒の第1溶液から前記第2抽出溶媒の一部又は全部を抽出することができるようなものとなるように選ばれる。

(b) 前記第1溶媒を前記第3抽出溶媒で2つの異なった液相、即ち主に前記第1紡糸溶媒からなる第1の液相および主に前記第2抽出溶媒と前記第3抽出溶媒を含んでなる第2の液相からなる第2の液相からなる不均質な液体混合物を生成するのに十分な時間抽出する工程、

(c) 工程(b)の第1と第2の相を分離する工程、および

(d) 前記第3抽出溶媒から前記第2抽出溶媒を分離し、前記第2抽出溶媒を抽出工程(a)に、また前記第3抽出溶媒を抽出工程(b)に再循環させる工程

を含んでなる請求項6記載の方法。

10. 前記第2抽出溶媒がジメチルエチレングリコールおよびジエチルジエチレングリコールよりなる群から選ばれ、そして前記第3抽出溶媒が水または脂肪族炭素数1~4のアルコールである請求項6記載の改良された方法。

溶であり、そして第2の温度T<sub>2</sub>で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため、前記第2抽出溶媒は前記第1温度T<sub>1</sub>で前記繊維から前記第1紡糸溶媒を抽出して前記第1紡糸溶媒と前記第2抽出溶媒から成る第1の溶液を形成することができ、従ってまた前記第1溶媒を前記第2温度T<sub>2</sub>に付すと、2つの異なった液相、即ち主に前記第1紡糸溶媒からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶媒からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する、第2の抽出溶媒、および

(ii) 前記第1紡糸溶媒が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1紡糸溶媒に不混和性である第3の抽出溶媒に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出溶媒にして、その第2抽出溶媒の前記第1紡糸溶媒中および前記第3抽出溶媒中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶媒が前記第2抽出溶媒と前記紡糸溶媒から成る第2の液相から前記第2抽出溶媒を一部または全部抽出して2つの異なった液相、即ち主に前記第1紡糸溶媒からなる第3の液相と主に前記第2抽出溶媒と前記第3抽出溶媒からなる第4の液相から成る第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出溶媒、よりなる群から選ばれるものであり、

(b) 前記第1溶媒を前記第1不均質な混合物を形成させるのに十分な時間前記第2温度T<sub>2</sub>に付することにより、または前記第2溶媒を前記第3抽出溶媒で前記第2不均質な液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより前記第1溶媒または前記第2溶媒を分離させて前記第1および第2の液相となす工程、および

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程を含んでなる、繊維から物質を抽出する方法に関する。

本発明のもう一つの態様は、繊維形成性分子量を有する重合体の第1の紡糸溶媒における溶液を形成する工程、紡糸孔の上流においてゴム状ゲルが生成する温度よりも高い紡糸温度にあり、かつ紡糸孔の上流および下流の両者において実質的に第1の濃度にある前記溶液を紡糸孔から押し出す工程、紡糸孔に隣接し、かつその下流の溶液をゴム状ゲルが形成される温度より低い第2の温度まで冷却して、実質的に無限の長さの第1溶媒含有ゲルを形成させる工程、前記第1溶媒含

## 発明の背景

### 1. 発明の分野

本発明は、溶液紡糸繊維から紡糸溶媒を除去する方法に関する。より詳しくは、本発明は、溶液を凝固液、すなわちゲル化液中に紡糸する、溶液紡糸繊維から紡糸溶媒を抽出する方法に関する。

### 2. 従来の技術

ゲル紡糸法および溶液紡糸法による繊維の製法は公知である。例えば、米国特許第4,413,110号、同第4,455,273号、同第4,538,538号、同第4,551,298号、同第4,440,711号、同第4,713,290号、同第4,883,628号、同第4,771,618号、同第2,509,278号および同第4,334,102号明細書、Polymer Bulletin、第1巻、879~880頁(1979)、Polymer、2584~909頁(1980)、Polymer Bull.、第2巻、775~83頁(1980)、Soc. Chem. Ind., London, Monograph 第30号、188~207頁(1968)、Applied Polymer Symposium、第6号、108~49頁(1967)、西ドイツ特許公開第3004699号(1980年8月21日)、英国特許出願第2,051,667号(1981年2月21日)、Polymer Bulletin、第1巻、879~880頁(1979)および第2巻、775~83頁(1980)、およびPolymer、2584~909頁(1980)を参照されたい。

### 発明の概要

本発明の一態様は、次の：

(a) 第1の紡糸溶媒を含有する連続した長さの繊維を第2の抽出溶媒によって十分な接触時間抽出して、前記抽出された第1紡糸溶媒と前記第2抽出溶媒の溶液及び前記第2抽出溶媒を含有する、前記第1溶媒を含まないかまたは実質的に含まず、そして実質的に無限の長さの繊維を形成させる工程：

ここで第2抽出溶媒は：

(i) 前記第1紡糸溶媒が第1の温度T<sub>1</sub>で可溶であるかまたは実質的に可

有ゲルを第2の溶媒でその第2溶媒を含有する前記第1溶媒を実質的に含まない実質的に無限の長さの繊維状構造物を形成させるのに十分な接触時間抽出する工程、前記第2溶媒含有繊維状構造物を乾燥して前記第1および第2溶媒を含まない実質的に無限の長さのキセロゲルを生成する工程、および前記第1溶媒含有ゲル、第2溶媒含有繊維状構造物およびキセロゲルの少なくとも1つを延伸する工程を含んでなるゲル紡糸法において、次の：

(a) 第1の紡糸溶媒を含有する連続した長さの繊維を第2の抽出溶媒によって十分な接触時間抽出して、抽出された第1紡糸溶媒の前記第2抽出溶媒中溶液と前記第2抽出溶媒を含有する、前記第1溶媒を含まないかまたは実質的に含まない、実質的に無限の長さの繊維を形成する工程、ここで前記第2抽出溶媒は次の：

(i) 前記第1紡糸溶媒が第1の温度T<sub>1</sub>で可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして第2の温度T<sub>2</sub>で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため前記第2抽出溶媒は前記第1温度T<sub>1</sub>で前記繊維から前記第1紡糸溶媒を抽出して前記第1紡糸溶媒と前記第2抽出溶媒からなる第1の溶液を形成することができ、従ってまた前記第1溶媒を前記第2温度T<sub>2</sub>に付すと、2つの異なった液相、即ち主に前記第1紡糸溶媒からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶媒からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する、第2の抽出溶媒、および

(ii) 前記第1紡糸溶媒が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1紡糸溶媒に不混和性である第3の抽出溶媒に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出溶媒にして、その第2抽出溶媒の前記第1紡糸溶媒中および前記第3抽出溶媒中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶媒が前記第2抽出溶媒と前記紡糸溶媒からなる第2の液相から前記第2抽出溶媒を一部または全部抽出して2つの異なった液相、即ち主に前記第1紡糸溶媒からなる第3の液相と主に前記第2抽出溶媒と前記第3抽出溶媒からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出溶媒、よりなる群から選ばれるものであり、

(b) 前記第1溶媒を前記第1不均質な混合物を形成させるのに十分な時間

前記第2温度T<sub>1</sub>に付することにより、または前記第2溶液を前記第3抽出溶媒で前記第2不均質液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより、前記第1溶液または前記第2溶液を分離させて前記第1および第2の液相となす工程、および

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程を含むことを改善点とする改善された前記ゲル紡糸法に関する。

#### 図面の簡単な説明

本発明は、本発明の次の詳細な説明および本発明の好ましい実施態様の略図である図面の図面を参照するとき、より完全に理解されそして別の利点が明らかになるであろう。

#### 発明の詳細な説明

最も広い面において、本発明は、重合体の紡糸溶媒中溶液から紡糸された重合体繊維からその紡糸溶媒を抽出する方法に関する。この方法においては、第1の紡糸溶媒を含有する連続した長さの繊維は、繊維の前記重合体に対して非溶媒である第2の抽出溶媒と接触せしめられて2種類の溶媒の混合物または溶液を形成する。本明細書中に使用されている繊維とは長さ寸法が巾および厚さの寸法よりも著しく大きい伸長体のことである。したがって、繊維なる用語は、規則的なまたは不規則な断面を有するヤーン、糸条、フィラメント、マルチフィラメントとモノフィラメントの両方、多量フィラメントを含有するヤーンの糸条、テープ、リボン、細長片などを包含する。本明細書中に使用されている「溶媒」は、加工条件下で液体であって、溶液紡糸繊維からその紡糸液を任意の方法で抽出または除去できる流体を意味する。

繊維を含有する紡糸物と抽出溶媒を接触させる手段は臨界的でなく、任意の慣例的な抽出手段が使用できる。例えば、抽出溶媒と繊維は、両流技術または並流技術により接触させることができる。本発明の好ましい実施態様において、抽出溶媒および紡糸溶媒を含有する繊維は、米国特許第4,771,616号明細書の装置および方法を使用して接触せられる。

抽出性溶媒と紡糸溶媒を含有する繊維は、繊維から紡糸溶媒の全てまたは実質的に全てを抽出して第2の抽出溶媒でその紡糸溶媒を置換えるのに十分な時間接

触せられる。一般に、抽出後の繊維中に残留する紡糸溶媒の残留量は、繊維のせいぜい約15重量%である。より好ましくは、残留紡糸溶媒の量は繊維の約5重量%以下であり、そして最も好ましくは約1.5重量%以下である。

抽出時間は広く変化してもよくて所望量の紡糸溶媒が抽出されるようなものである。抽出時間は、例えば抽出温度、抽出性溶媒中の紡糸溶媒の溶解度などのような多量の因子に依存する。普通は、抽出時間は数分または秒から数時間または日まで変化する。好ましい抽出時間は約30秒〜約24時間であり、より好ましい抽出時間は約30秒〜約30分であり、そして最も好ましい抽出時間は約30秒〜約10分である。

有用な抽出温度は多量の因子、特に所定の温度での抽出溶媒中の紡糸溶媒の溶解度に依存して広く変化する。好ましくは、抽出工程は周囲温度、すなわち約20℃〜約30℃で行なわれる。

接触の数は広く変化してもよく、そして第1の紡糸溶媒と第2の抽出溶媒の接触温度での相互の溶解度に可成りの程度まで依存する。例えば、相互溶解度と繊維の多孔度が高く繊維中に含有されている紡糸溶媒の量が低い場合には、所望量の紡糸溶媒は非常に低い接触サイクルで除去できる。しかしながら、他方相互溶解度と繊維の多孔度が低くて繊維中の紡糸溶媒の量が高い場合は、繊維から所望量の紡糸溶媒を抽出するためには1接触サイクル以上が必要とされる。一般に、接触時間およびサイクルは、繊維中に残留する残留紡糸溶媒が所望量にある好ましくは繊維の約5重量%よりも多くない、そして最も好ましくは繊維の約1.5重量%よりも多くないように選ばれる。

第2の抽出溶媒は、それが紡糸溶媒に対する溶媒であって、繊維から所望量の紡糸溶媒を、好ましくは繊維から全てのまたは実質的に全ての紡糸溶媒を抽出できるという条件で広く変化してもよい。第1の抽出溶媒はまた好ましくは第1の紡糸溶媒がリサイクルするために抽出溶媒から分離できるようなものである。本発明の好ましい実施態様において、第2の抽出溶媒は温度において紡糸溶媒に対する溶媒であって、紡糸溶媒に不溶である第3の抽出溶媒に可溶であり、そして前記紡糸溶媒および前記第3の抽出溶媒中に相対的な溶解度を有し、ここで前記第3の抽出溶媒は紡糸溶媒および第2の抽出溶媒を含んでなる溶液から第2の

抽出溶媒を抽出できるものである。本発明のこの好ましい実施態様において、紡糸および第3の抽出溶媒は溶媒抽出により分離できる。

本発明の別の好ましい実施態様において、第2の抽出溶媒は第1の温度T<sub>1</sub>において第1の紡糸溶媒に対する溶媒であり、第2の温度T<sub>2</sub>において第1の紡糸溶媒に対する非溶媒であり、第1の温度T<sub>1</sub>および第2の温度T<sub>2</sub>の両方において繊維を形成する重合体に対する非溶媒であり、760mmHgにて抽出工程の遂行に使用される最高温度よりも高い沸点を有する。本発明のこの実施態様において、第2の抽出および第1の紡糸溶媒は、紡糸および抽出溶媒溶液の温度を変化させることにより分離することができる。

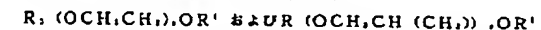
所望の特性を有する抽出溶媒は、溶解度および沸点の研究の使用によって同定することができる。抽出溶媒は、紡糸溶媒に最も重大な程度まで依存するであろう。紡糸溶媒は繊維を形成する重合体に依存して変化するであろう。例えば、繊維がポリビニルアルコールから形成される場合には、紡糸溶媒は、好ましくは、約150〜300℃の沸点(101kPaにて)を有する炭化水素ポリオールおよびアルキレンエーテルポリオールのような脂肪族および芳香族アルコールである。そのような溶媒としては、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、グリセロール、ジエチレングリコールおよびトリメチレングリコールが挙げられる。繊維がポリアクリロニトリルから形成される場合には、有用な紡糸溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。同様に、繊維を形成する重合体がポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンとプロピレンの共重合体のようなポリオレフィンである場合は、紡糸溶媒は好ましくは、鉱油、パラフィン油、デカリン、ポリエチレンワックスおよびそれらの混合物のような脂肪族および芳香族炭化水素である。これらの場合には、所望の特性を有する有用な抽出溶媒は、いつもの手順の溶度/溶解度の研究によって同定してもよい。例えば、繊維がポリオレフィン、好ましくはポリエチレンから形成されそして紡糸溶媒が炭化水素好ましくは鉱油、パラフィン油またはデカリンである本発明の好ましい実施態様においては、抽出溶媒は好ましくは、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジエチレングリコールモノプロピルエーテルのようなポリエーテル溶媒である。

本質的な沸点および溶解度特性に加えて、本発明の好ましい実施態様に使用するための抽出溶媒はまた約87.8℃と等しいかまたは高い引火点(開放式)、約190℃と等しいかまたは高い760mmHgにての沸点、約0.4mmHgと等しいかまたは低い25℃での蒸気圧および溶媒構造中の無塩素原子を示す。

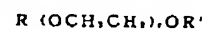
より好ましい抽出溶媒はポリエーテル溶媒である。有用なポリエーテル溶媒は、米国特許第3,737,392号明細書に記載されている。

好ましいポリエーテル溶媒は、炭素数1〜約5のアルキル基(特にメチルおよびエチル)および炭素数2〜約8のアルキレン基(特にエチレン)を有するポリアルキレングリコールおよび炭素数2〜約8のアルキレン部分を有するポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテルまたはジアルキルエーテルである。そのような好ましい溶媒の例は、ポリプロピレングリコール(約425〜約1200の分子量)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジヒニルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールtert-ブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、およびポリプロピレングリコールモノメチルエーテルである。

ポリエーテル溶媒の好ましい例は、次の式:



(式中、xは1〜約8の整数であり、RおよびR'は同一または相違していても水素または炭素数1〜約4のアルキルである)のポリエチレングリコールエーテルおよびポリプロピレングリコールエーテル、およびそのようなグリコールエーテルの混合物である。より好ましいポリエーテル溶媒は、式:



(式中、xは約2〜約5の整数であり、RおよびR'は同一または相違しており

そして好ましくはRとR'の少なくとも1つは水素以外であるという条件で水素、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである)のポリエチレングリコールエーテルである。最も好ましい溶媒はテトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルおよびジエチレングリコールモノプロピルエーテルであり、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルとジエチレングリコールモノプロピルエーテルがえり抜きの溶媒である。

有用な好ましいポリエーテル溶媒は、プロピレンオキシド、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物の酸触媒重合のような従来の方法により調製される。そのような溶媒はまた商業源から得ることもできる。例えば、そのような材料は、商標PluracolポリエチレングリコールE200、E300、E400およびE600並びにPluracolポリプロピレングリコールP410のもとにFyandotte Corporationから、および商標Polyglycol P400のもとにDow Corporationから得ることができ、また、グリコールエーテルは、例えばEKTASOLV DPおよびEKTASOLV DBをイーストマンコダック社から、例えばButyl CARBITOLをユニオンカーバイド社から、そして例えばジエチレングリコールDBおよびジエチレングリコールHBをOxy Chemから得ることができ、Tetraglycolは Ferro Corp から得ることができ、

繊維のための重合体は広く変化するが、唯一の必要条件は、重合体が紡糸溶媒に可溶であって抽出溶媒に不溶であることである。有用な重合体の例は、ポリアミドおよびポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリp-フェニレンテレフタルアミド、30%ヘキサメチレンジアノモニウムイソフタルレートと70%ヘキサメチレンジアノモニウムアジベートのコポリアミド、30%ビスアミドシクロヘキサリメチレン、テレフタル酸およびカプロラクタムのコポリアミドのようなそれらの共重合体、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリ6-アミノヘキサノ酸(ナイロン6)、ポリ11-アミノウンデカン酸(ナイロン11)、ポリヘキサメチレンセバミド(ナイロン6,10)など、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸のような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和オレフィンの重合により生成された重合体および共重合体、例えばポリエチレン

およびポリプロピレンのようなポリオレフィン、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合体、およびポリブタレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートのようなポリエステルである。好ましい重合体は、ポリアミドおよびポリオレフィン、特にポリプロピレンおよびポリエチレンのような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体の重合体、ポリビニルアルコールおよびポリアクリロニトリルである。

ポリエチレンはえり抜きの重合体である。本明細書中に使用されるとき、用語“ポリエチレン”は、少量の遊離分岐または100主炭素原子当たり5酸性単位を越えない共単量体を含有してもよい、そしてまたそれらと混合された50重量%を越えないアルケン-1重合体、特に低密度ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブタレン、主単量体としてモノオレフィンを含有する共重合体、塩化ポリオレフィン、グラフトポリオレフィン共重合体およびポリオキシメチレンのような1種類またはそれ以上の添加物、または文脈により普通に混入されている酸化防止剤、液清剤、紫外線遮断剤、着色剤などの低分子量添加剤を含有してもよい主に線状ポリエチレン材料を意味する。

重合体は繊維形成性分子重量的のものである。さまざまな繊維形成性重合体に対するそのような分子量はこの技術分野において良く知られており、詳細に記述しない。例えば、好ましいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルおよびポリビニルアルコールの場合には、適当な重合体は、少なくとも約150,000、好ましくは少なくとも約1,000,000、より好ましくは約1,000,000〜約5,000,000、そして最も好ましくは約2,000,000〜約5,000,000の分子量を有するものである。

本発明に使用するための溶媒含有繊維は、ゲルまたは溶媒紡糸技術により慣例的に製造することができる。そのような手順の例は米国特許第4,457,985号明細書、同第4,137,384号明細書、同第4,356,138号明細書、同第4,440,711号明細書、同第4,713,290号明細書、同第4,551,296号明細書、同第4,599,276号明細書および同第4,535,027号明細書、西ドイツ公開第3,004,699号、英国特許第2,051,667号明細書、およびヨーロッパ特許第64,167号明細書に記載されているものであり、これらの全ては参照によって本明細書へ取入れられて

いる。したがって、これらの方法はいずれも詳細には記述しない。これらの方法のうち、米国特許第4,413,110号明細書、同第4,455,273号明細書、同第4,536,536号明細書、同第4,551,296号明細書、同第4,40,711号明細書、同第4,713,290号明細書および同第4,883,628号明細書の紡糸方法により形成された繊維が好ましい。

これらの好ましい方法において、適当な重合体は適当な非揮発性溶媒中に普通は溶液の約5〜約15重量%、好ましくは溶液の約4〜約10重量%の量で溶解される。

紡糸溶液を含有する繊維は、穴の上流および下流で実質的に同温度で穴の上流の第1の温度よりも低くない温度で紡糸穴から押出され、そしてゴム状のゲルが生成される温度以下の第2の温度まで穴の周縁および下流で溶液を冷却され、実質的に不定の長さの紡糸溶媒を含有するゲルを生成する。

第1の溶媒は、加工条件下で比較的非揮発性であるべきである。このことは、穴(ダイ)の上流および初めから終わりまでの溶媒の本質的に一定の濃度を維持するために、そして第1の溶媒を含有するゲル繊維またはフィルムの液体含量の不均一性を防止するために必要である。好ましくは、第1の溶媒の蒸気圧は180℃、すなわち第1の温度で80 kPa (大気圧の5分の4)よりも大きくあるべきではない。例えばポリエチレン、ポリアクリロニトリルおよびポリビニルアルコールのような有用な重合体のための適当な第1の紡糸溶媒は、上記してある。例えば、ポリビニルアルコールのための有用な紡糸溶媒としては、所望の不揮発性および重合体に対する溶解度の指図または芳香族アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ジエチレングリコールおよびトリメチレングリコールのような、約150℃〜約300℃の沸点(101 kPaにて)を有する炭化水素ポリオールおよびアルケンエーテルポリオールが挙げられる。ポリエチレンのようなポリオレフィンのための適当な紡糸溶媒は、デカリン、塩油、ポリエチレンワックスおよびそれらの混合物のような炭化水素である。溶媒は好ましくは塩油である。重合体は、好ましくは比較的狭い範囲、例えば2〜15重量%、好ましくは4〜10重量%から選ばれる第1の温度で第1の溶媒中に存在してもよい。しかしながら、いったん選ばれると、温度はダイ

に隣接してまたはもしそうでなければ、第2の温度まで冷却するのに先立って変化するべきでない。温度はまた時間により(すなわち、繊維またはフィルムの長さ)適当に一定のままであるべきである。

紡糸溶媒の温度は、第1の溶媒中に重合体の完全な溶解を達成するために選ばれる。紡糸溶液の温度は溶液が生成されるところとダイの面の間の任意の点で好ましくは最低温度であり、そして第1の濃度の溶媒中の重合体に対するゲル化温度よりも高くなければならない。5〜15%濃度の塩油中のポリエチレンに対し、ゲル化温度はおおよそ約100〜約130℃である。それゆえ、この溶媒中のポリエチレンに対する好ましい紡糸温度は、約180〜約250℃であり、好ましくは約200〜約240℃である。同様に約5〜約15%濃度のグリセリン中のポリビニルアルコールに対しては、ゲル化温度はおおよそ25〜約100℃である。それゆえ、ポリビニルアルコールに対する好ましい紡糸温度は約130〜約250℃、より好ましくは約170〜約230℃である。温度はダイ面のの上流側のさまざまな点で紡糸温度以上に変化させてもよいが、重合体の繊維の原因として過剰の温度は避けるべきである。完全な溶解性を保証するために、紡糸温度は重合体の溶解度が第1の温度を越えるところに、そして典型的に少なくとも20%以上であるところ選ばれる。ゲル化温度は、第1の溶媒・重合体系がゲルとして挙動するところ、すなわちその系が降伏点およびその後の取扱いに対し適当な寸法安定性を有するところ選ばれる。紡糸温度からゲル化温度へ押出された重合体溶液の冷却は、好ましくは、実質的に同じ重合体温度が重合体溶液中に存在するようである。ゲル繊維を生成するために、十分に迅速な速度で達成される。好ましくは、押出された重合体溶液が紡糸温度から第2の温度まで冷却される速度は、好ましくは少なくとも50℃/分である。

ゲル化温度まで急速に冷却する好ましい手段としては、エアギャップ(不活性ガスであってもよい)を迅速に押し出された重合体溶液がその中へ落とされる液体を含有する急冷浴の使用が挙げられる。しかしながら、普通は、急冷浴と第1の溶媒は僅かに限定された混和性しか持っていない。例えば、紡糸溶媒が好ましくはグリセロールである好ましいポリビニルアルコールの場合には、急冷浴は好ましくはパラフィン油のような液体である。同様に、紡糸溶媒が好ましくはジメチ



ルスルホキドである好ましいポリアクリロニトリルに対しては、適当な急冷溶媒は好ましくは水とジメチルスルホキシドの混合物のような液体である。最も好ましいポリエチレン繊維の場合には、紡糸溶媒は好ましくは炭化水素（好ましくは塩化）であり、急冷液は好ましくは水である。

本発明において抽出溶媒として使用される好ましいポリエーテル溶媒は、急冷液としても機能する。例えば、紡糸溶媒が高温で抽出溶媒に実質的に可溶であるが低温で不溶である場合、紡糸溶媒は、紡糸溶媒がポリエーテル溶媒に非溶性である低温で、そして紡出繊維を急冷するために十分に低い温度で溶媒と接触させることにより急冷することができる。そのあと、繊維は高温で溶媒と接触させられて紡糸溶媒を抽出してもよい。ゲルが生成するゲル化温度まで冷却する間の若干の伸長は本発明から除外されなくて、この工程の間の全体の伸長は普通は10:1を超えるべきでない。これらの因子の結果として、第2の温度まで冷却することによって形成されたゲル繊維は、溶媒で非常に堅固なせられた超絶重合体の網状構造からなる。

円形断面の（または流れ方向に垂直な面における長軸が同じ面の最小の軸の8倍よりも大きくない、長円形、YまたはX形の穴の別の断面）の穴が使用されるならば、両方ともゲルはゲル繊維に、キセロゲルはキセロゲル繊維にそして熱可塑性物品は繊維になるであろう。穴の直径は臨界的でないが、代表的な穴は直径（または長軸）が0.25〜5mmである。流れ方向の穴の長さは、普通は穴の直径（または他の同様の長軸）の少なくとも10倍、好ましくは15倍、そして最も好ましくは直径（または他の同様の長軸）の少なくとも20倍であるべきである。

長方形の断面の穴が使用されるならば、両方のゲルはフィルムに、キセロゲルはキセロゲルフィルムにそして熱可塑性物品はフィルムになるであろう。穴の巾と高さは臨界的でなく、代表的な穴は巾（フィルムの巾に対応する）が約2.5mm〜約2mmであり、高さ（フィルムの厚さに対応する）が約0.25〜約5mmである。穴の深さ（流れ方向の）は普通は穴の高さの少なくとも10倍、好ましくは高さの少なくとも15倍、より好ましくは高さの少なくとも約20倍であるべきである。

抽出工程は、紡糸溶媒が抽出溶媒に可溶性である第1の温度で行なわれる。紡

糸溶媒が抽出溶媒に可溶性である程度は広く変化してもよく、唯一の必要条件は溶解度が紡糸溶媒が第1の温度で所望の程度まで繊維から抽出されるようなものであることである。使用される第1の温度は、紡糸溶媒と抽出溶媒の選択に依存して広く変化するのである。例えば、紡糸溶媒が塩化のような炭化水素であって、抽出溶媒が炭素数1〜5のアルキル基を有するポリアルキレングリコール、および個々のアルキレングループが約2〜約6個の炭素原子を包含するアルキレン基およびポリアルキレングリコール群のモノアルキルまたはジアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジエチレングリコールモノプロピルエーテルであるとき、第1の温度は好ましくは約55〜約100℃、より好ましくは約65〜約100℃、そして最も好ましくは約75〜約100℃である。

紡糸溶媒が所望の程度（好ましくは繊維の約15重量%以下、より好ましくは約5.0重量%以下、そして最も好ましくは約1.5重量%以下）まで抽出された後、抽出溶媒が十分に揮発性であるならば、抽出繊維は従来の乾燥技術を使用して乾燥される。しかしながら、抽出溶媒が十分に揮発性でないならば、繊維は抽出溶媒よりもより揮発性であって抽出溶媒と混和できる洗浄溶媒で抽出されてもよい。洗浄は、ゲル中の抽出溶媒をより揮発性の洗浄溶媒で置換する。適当な洗浄溶媒としては水、メタノールおよびエタノールのような低分子量アルコール、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジオキサン、およびテトラヒドロフランのような低分子量エーテル、およびアセトンおよびメチルエチルケトンのようなケトンが挙げられる。好ましいポリエーテル溶媒について、水は主として便宜のために好ましい洗浄溶媒である。

いったん洗浄または抽出溶媒を含有する繊維構造が形成されると、それは次いで洗浄または抽出溶媒が実質的に無害の重合体の固体状態構造を残置させながら除去される条件下に乾燥される。シリカゲルに対する類似により、得られた材料は、ガス（例えば、空素のような不活性によりまたは空気により）により置換された液体を持つ、湿潤ゲルの固体マトリックスに対応する固体マトリックスを意味する“キセロゲル”と本明細書中で呼ばれる。用語“キセロゲル”は、如同なる特定の型の表面積、多孔度または孔径を描くことを意図しない。

伸長は、ゲル化温度または抽出の間のまたは後と等しいかまたは低い温度まで冷却後、ゲル繊維について行なってもよい。代わりに、キセロゲル繊維の伸長が行なわれてもよく、またはゲル伸長とキセロゲル伸長の組合せが行なわれてもよい。伸長は1段で行ってもよく、または2段またはそれ以上の段で行ってもよい。第1段の伸長は室温または高温で行ってもよい。好ましくは伸長は、最後の段が120〜150℃の温度で行なわれる2段またはそれ以上の段で行なわれる。最も好ましくは、伸長は最後の段が130〜150℃の温度で行なわれる少なくとも2段階で行なわれる。前記の温度は、加熱管または加熱ブロックまたはスチームジェットのような他の加熱手段で達成してもよい。

抽出後、第2の抽出溶媒および第1の紡糸溶媒を含有する溶液は、好ましくは2種類の溶媒が分離されて紡糸溶媒が溶液製造工程にリサイクルされ、そして第2の抽出溶媒が抽出工程にリサイクルされるように処理される。溶液が第1および第2の部分に分離する方法は広く変化させてもよく、そして如何なる従来の手段も、例えば米国特許第4,334,102号明細書の手順のように使用されてもよい。本発明の好ましい実施形態において、紡糸溶媒と第2の抽出溶媒は、第3の抽出溶媒による溶液からの第2の抽出溶媒の溶媒抽出により分離される。例えば、第2の抽出溶媒がトリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテルのようなポリエーテルである場合、第1の紡糸溶媒と第2の抽出溶媒は、第2の抽出溶媒に対する溶媒であって第1の紡糸溶媒に対する非溶媒である第3の抽出溶媒によって溶液から第2の抽出溶媒を抽出することにより分離されて、2つの液相、主に第1の紡糸溶媒である1つの液相と前記第2および第3の抽出溶媒を含んでなる溶液である他の液相の不均質な混合物を生成する。主に第1の紡糸溶媒を含有する部分（一般に、その部分の重量に基づいて少なくとも80体積%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95体積%、そして最も好ましくは少なくとも99体積%）はリサイクルできて重合体繊維紡糸溶液を生成する。

第3の抽出溶媒として有用な液体は、それらがこの機能を提供するという条件

で広く変化させてもよい。好ましい第3の抽出溶媒は、前記第2および第3の抽出溶媒のより低い境界溶液温度特性、例えばジエチルカルビトールと水の温度誘起相分離を含んでいる、そしてまた第2の抽出溶媒の第1の紡糸溶媒抽出工程へのリサイクルを可能にする蒸留、抽出などもまた包含するいくつかの適当な溶媒分離技術により第2の抽出溶媒から分離できるものである。より好ましい第3の抽出溶媒は、蒸留により第2の抽出溶媒から分離できるものである。前記第3の抽出溶媒は普通は、第2の抽出溶媒の沸点よりも少なくとも約80℃、好ましくは少なくとも約110℃、より好ましくは少なくとも約150℃低い沸点を有する。そのような好ましい第3の抽出溶媒の実例は、水、エタノール、メタノールなどのようなアルコールである。より好ましい第3の抽出溶媒は水およびアルコールであり、そして最も好ましい第3の抽出溶媒は水である。

第2と第3の抽出溶媒の混合物は適当な分離技術（例えば、上記されたようなもの）の使用により分離され、第2の抽出溶媒中の第3の抽出溶媒の濃度は、第2の抽出溶媒が第1の紡糸溶媒の抽出工程へリサイクルするのに十分な純度のものであるようなものである。同様に、第3の抽出溶媒中の第2の抽出溶媒の濃度は、第3の抽出溶媒が第2の抽出溶媒からの第1の抽出溶媒の分離を包含する抽出工程へリサイクルするのに十分な純度のものであるような濃度である。分離後、第2の抽出溶媒は繊維抽出工程へ直接リサイクルできるかまたは、例えばモレキュラーシブのようないくつかの乾燥剤で例えば乾燥するような更なる随意的処理に付するリサイクルができ、第3の抽出溶媒は第2の抽出溶媒抽出工程へリサイクルできる。

本発明の別の好ましい実施形態において、第2の抽出溶媒と第1の抽出溶媒は、温度の変化により分離できる。例えば、元来2種類の溶媒が相互に可溶性である第1の温度で第2の抽出溶媒と紡糸溶媒の溶液は、溶媒が非混和性である温度まで加熱または冷却されて、不均質な2相液体系を生成する。一相は主に紡糸溶媒を含んでなる第1の相であり、他の相は主に抽出溶媒を含んでなる第2の相である。一般に、各相における主な溶媒の濃度は、その相の一般に少なくとも約80重量%、好ましくは少なくとも約90重量%、より好ましくは少なくとも約95重量%、そして最も好ましくは少なくとも99重量%である。

紡糸溶媒が抽出溶媒中で可溶性である程度は広く変化してもよく、唯一の必要條件は、溶解度が紡糸溶媒と抽出溶媒が第2の温度で所望の程度に分離できるようなものであることである。任意の特定の抽出に使用される第2の温度は、紡糸溶媒と抽出溶媒の選択に依存して広く変化するものである。例えば、紡糸溶媒が鉱油のような炭化水素であって、抽出溶媒が炭素数1〜約5のアルキル基を有しそして個々のアルキレン部分が約2〜約6個の炭素原子を含むアルキレンおよびポリアルキレングリコールを有するポリアルキレングリコールのモノアルキルまたはジアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジエチレングリコールモノプロピルエーテルのとき、第2の温度は好ましくは約0〜約45℃、より好ましくは約0〜約30℃、そして最も好ましくは約0〜約25℃である。

約20重量%以下、好ましくは約10重量%以下、より好ましくは約5重量%以下、そして最も好ましくは約2重量%以下の抽出溶媒の相を含有する紡糸溶媒相、および好ましくは約2重量%以下の紡糸溶媒を含有する抽出溶媒相は、それぞれ溶媒生成工程および抽出工程へリサイクルできる。リサイクルのための所望の濃度が達成されないならば、平衡は少量(1〜2%)の第3の成分(例えば水)の添加により、紡糸溶媒と抽出溶媒を含んでなる混合物へ移動することができる。相分離が促進される最初の温度において、必要とされる最低の濃度水準が依然成就されないならば、さまざまな相が底留、溶媒抽出などのようなさまざまな他の精製手順に付されて小成分の量を所望の濃度まで減少することができる。

本発明の方法に従って製造された繊維は、従来の繊維加工技術を使用して繊維が使用される従来の目的のために使用できる。例えば、繊維が超高分子量ポリエチレンから形成された場合、そのような繊維は例えば米国特許第4,916,000号明細書、同第4,623,574号明細書、同第4,403,012号明細書、同第4,457,985号明細書、同第4,650,710号明細書、同第4,681,792号明細書、同第4,737,401号明細書、同第4,543,286号明細書、同第4,563,392号明細書および同第4,501,858号明細書に記載されたような耐衝撃性物品の製作に使用できる。

次の実施例は、本発明をより詳しく説明するために提供されるものであって、本

発明を限定するものとして解釈されるべきではない。

#### 実施例 1

図は、本発明の第1の実施態様を略図の形で説明するもので、この態様において延伸工程1はキセログル繊維に対して乾燥工程4に続いて2段階で行なわれる。図1には、第1の混合容器10が示されており、それには少なくとも500,000、そしてしばしば少なくとも750,000の重量平均分子量を持つポリエチレンのような超高分子量重合体が供給され、またそれには供給管路12によって鉱油も供給される。第1混合容器10は攪拌機13を備えている。第1混合容器10内のポリエチレンと鉱油の滞留時間は若干の溶解ポリエチレンと若干の比較的小かく分割されたポリエチレン粒子を含有するスラリーを生成するのに十分な時間であり、そのポリエチレン/鉱油スラリーは管路14で強力混合容器15へ除去される。強力混合容器15はらせん状攪拌機16を備えている。強力混合容器15における滞留時間およびその攪拌速度はポリエチレン/鉱油スラリーを溶液に変換するのに十分なものである。強力混合容器15中の温度は、外部加熱、ポリエチレン/鉱油スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱、または上記の組合せのいずれかの故に、ポリエチレンを鉱油に所望の濃度(一般に溶液に対して5〜10重量%のポリエチレン)完全に溶解させるべく十分高い(例えば200℃)ことが分かるであろう。強力混合容器15から溶液は、内部に新設された流道でキャポンプとハウジング23に過度に高い圧力でポリエチレン溶液を送るために、モーター22により駆動されるスクリー20があるバルブ10を持って押出装置18へ供給される。モーター24はキャポンプ23を駆動し、そして円形、X形または長円形の、または繊維を形成することを望むときは紡糸口金の平面に比較的小さい長軸を持つさまざまな形のもののうちのいずれかのまたフィルムを形成することを望むときは、紡糸口金の平面に長い長軸を持つ長方形または他の形を有することができる、複数の紡糸孔を含む紡糸口金25を通して、また熱いポリエチレン溶液を押し出すべく設けられている。混合容器15中、押し出装置18中および紡糸口金25における溶液の温度は、全て抽出中のポリエチレンに対するゲル化温度(約100〜130℃)を超えるように選ばれた第1の温度(例えば200℃)と同じかまたはそれ以上である。

温度は、混合容器15から押し出装置18、さらには紡糸口金25まで変化してもよい(例えば、220℃、210℃および200℃)、あるいは一定であってもよい(例えば190℃)。しかしながら、全ての点において、溶液中のポリエチレンの濃度は実質的に同じであるべきである。紡糸孔数、したがって形成される繊維の本数は臨界的でなく、都合の良い孔数は16、120、240である。

紡糸口金25から出たポリエチレン溶液は、場合によっては窒素のような不活性ガスで囲まれ、充填されていてもよい、そして場合によっては冷却を促進するためにガスの流れが供給されていてもよい、エアギャップ27を通過する。鉱油を含有している複数のゲル繊維28は、エアギャップ27を通過し、そしてさまざまな液体のいずれかを含有する急冷浴30に入り、エアギャップ27と急冷浴30の両方においてポリエチレン/鉱油系が固化してゲルを生成するように鉱油中のポリエチレンの溶解度が比較的低い第2の温度まで繊維を冷却する。急冷浴30中の急冷液は水であるのが好ましい。エアギャップ27中で若干の延伸が許されるが、それは約10:1以下であるのが好ましい。

急冷浴30中のローラー31と32は繊維を急冷浴を通して供給するように、好ましくは延伸がほとんどまたは全く行われないように作動する。若干の延伸がローラー31と32を超えて起こる場合、若干の鉱油が繊維からしみ出すが、これは急冷浴30中で最上層として収集することができる。

急冷浴30から出た冷たい第1ゲル繊維33は、抽出溶媒が管路38を通過して供給されそして装置37が第3の温度T<sub>3</sub>に維持されている。溶媒抽出装置37へ進む。抽出溶媒は、第3温度T<sub>3</sub>では鉱油に対する溶媒であるが、第4温度T<sub>4</sub>では鉱油に対する非溶媒であるポリエーテル系溶媒である。抽出溶媒はまた水に対する溶媒でもあるが、ポリエチレンに対しては非溶媒である。抽出溶媒は好ましくはジエチレングリコールモノブチルエーテルである。抽出溶媒はゲル繊維から鉱油紡糸溶媒を抽出し、繊維の重量に基づいて約1.5重量%以下の鉱油を含有する繊維構造物を形成する。溶媒抽出管路40には、抽出溶媒と紡糸溶媒が相互に可溶性となる第3の温度T<sub>3</sub>にあるポリエーテル抽出溶媒と鉱油紡糸溶媒よりなる溶液が入っている。その溶液は管路40を離出して溶媒分離器41に運

ばれ、そこで溶液は、抽出溶媒が実質的に溶液を鉱油に富む相とポリエーテル抽出溶媒に富む相に分離させる第4の温度まで冷却される。紡糸溶媒相は管路42および11によって混合機10に運ばれ、他方抽出溶媒相は管路43および38を經由して溶媒抽出装置37に運ばれる。

溶媒抽出装置37から導かれる繊維構造物44は実質的に抽出溶媒と比較的少量の鉱油のみを含有する。繊維構造物44は真のゲル繊維33に比べて若干収縮しているだろう。繊維構造物44は次いで洗浄室45に運ばれ、そこで抽出溶媒を含有する構造物44は、構造物44から抽出溶媒を除去するために、抽出溶媒が可溶性である洗浄溶媒で洗浄される。洗浄溶媒は抽出溶媒の揮発性よりも大きい揮発性を有する(沸点が約100℃以上)。好ましい洗浄溶媒は、メタノールおよびエタノールのような低分子系アルコール、および水である。好ましい洗浄溶媒は水である。構造物44は、構造物44から抽出溶媒を、抽出溶媒のものの温度に基づいて95重量%まで、好ましくは90重量%まで、より好ましくは99.8重量%まで除去するのに十分な時間洗浄される。洗浄溶媒と抽出溶媒との溶液は管路47によって洗浄溶媒と抽出溶媒が分離される溶媒回収装置48に運ばれる。洗浄溶媒は管路48によって洗浄室45へ戻され、他方抽出溶媒は管路49によって抽出装置37に戻される。追加の抽出溶媒および洗浄溶媒は管路66によって系に導入することができる。

洗浄された繊維状構造物50は、乾燥装置51に運ばれる。乾燥装置51において、洗浄溶媒は繊維状構造物50から蒸発され、本質的に無延伸のキセログル繊維52を形成し、スプール53によって引き取られる。

スプール53の引き取りよりも速い供給速度で延伸糸を運転することを望むならば、スプール53から、または複数のそのようなスプールから、繊維は駆動されている供給ロール54および受けロール55の上を通過して、長方形、円筒形または他の割合の良い形状であることができる第1の加熱管56中に供給される。十分な熱が、長方形、円筒形または他の割合の良い形状であることができる管58に加ええられる。十分な熱が管58に加えられて繊維温度を120〜140℃にもたらす。繊維は、駆動ロール58と受けロール59により引き取られた部分的に延伸された繊維57を形成するように比較的高い延伸比(例えば5:1)で延

伸される。ロール58および59から、繊維は第2の加熱管60を通過して引き取られ、それより幾らか高い温度、例えば130〜160℃になるように加熱され、そして加熱管60中で所望の、例えば1.8:1のような延伸比を付与するのに十分な速度で運転されている駆動引取りロール61と逆引ロール62により引き取られる。この第1の実施態様において製造された2回延伸繊維63は、引取りスプール64により引き取られる。

本発明の9つのプロセス工程に関して、溶液生成工程Aは混合機13および15中で行なわれることが分かる。押出工程Bは装置18および23によって、特に紡糸口金25を通過して行なわれる。冷却工程Cはエアギャップ27と急冷浴30中で行なわれる。抽出工程Dは溶媒抽出装置37中で行なわれる。抽出溶媒と紡糸浴の分離工程Eは分離機41中で行なわれる。繊維洗浄工程Fは洗浄室45中で行なわれる。洗浄溶媒と抽出溶媒の回収工程Gは溶媒回収装置48中で行なわれる。乾燥工程Hは乾燥装置51中で行なわれる。伸長工程Iは要素53〜64中で、特に加熱管56および60中で行なわれる。しかしながら、系のさまざまな他の部分もまた、加熱管56と60の温度より実質的に低い温度でも、若干の延伸を行なうことは分かるであろう。このように、例えば、若干の延伸長（例えば2:1）が急冷浴30内で、溶媒抽出装置37内で、洗浄装置45内で、乾燥装置51内でまたは溶媒抽出装置37と乾燥装置51の間で起こりうる。

#### 実施例 2

ゲル紡糸されたスペクトラ® (SPECTRA®) 繊維の試料 (10.3230 g、約76%の塩油) を50 gのジエチレングリコールモノブチルエーテルで、周期的に攪拌しながら50℃で30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。繊維を次いで周囲温度 (23〜24℃) の水 (各段階共15分間) で4回すすぎ、そして真空炉中、110℃にて15分間乾燥した。乾燥繊維の重量は2.0004 gであった。繊維中の残留油はIR分析により0.15重量%であることが確認された。

#### 実施例 3

ゲル紡糸スペクトラ®繊維の試料 (0.0768 g、塩油約76%) を50 gのジエチレングリコールモノブチルエーテルによって、周期的に攪拌しながら75

表 1

溶 媒	温 度	残留油の重量%
ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	50	11.3
ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	75	1.4
ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	100	0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	50	0
テトラグリライム	50	48.0
テトラグリライム	75	5.7
テトラグリライム	100	<0.2
トリグリライム	50	7.9
トリグリライム	75	0.68
トリグリライム	100	0
ジグリライム	50	0
ポリプロピレングリコール 分子量=425	75	15.7
ポリプロピレングリコール 分子量=425	100	7.9

#### 実施例 5

図は、本発明の一実施態様を略図の形で示すものであり、少なくとも500,000、そしてしばしば少なくとも750,000の重量平均分子量を持つポリエチレンのような超高分子量重合体11が供給され、また塩油も供給管路12経由で供給されている第1の混合容器10が示される。第1混合容器10は攪拌機13を備えている。第1混合容器10中のポリエチレンと塩油の停留時間は、若干の溶解ポリエチレンと若干の比較的小さい粉砕されたポリエチレン粒子を含むスラリーを生成するのに十分なものであり、そのポリエチレン/塩油スラリーは管路14で強力混合容器15に除去される。強力混合容器15は、らせん状攪拌羽16を備えている。強力混合容器15中の停留時間とその攪拌速度はポリエチレン/塩油スラリーを溶液に溶解するのに十分なものである。強力混合容器15中の温度は、外部加熱、ポリエチレン/塩油スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱、

で30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。繊維を次いで周囲温度 (23〜24℃) の水 (各段階共15分間) で4回すすぎ、そして真空炉中、110℃にて15分間乾燥した。乾燥繊維の重量は2.5338 gであった。繊維中の残留油はIR分析により0.43重量%であることが確認された。

#### 実施例 4

ゲル紡糸スペクトラ® (商標) 繊維の試料 (10.1228 g、塩油約76%) を50 gのジエチレングリコールモノブチルエーテルで、周期的に攪拌しながら100℃で30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。繊維を次いで周囲温度 (23〜24℃) の水 (各段階共15分間) にて4回すすぎ、そして真空炉中、110℃にて15分間乾燥した。乾燥繊維の重量は2.4337 gであった。繊維中の残留油はIR分析により0.00重量%であることが確認された。

実施例2〜4の手順を使用して抽出をさまざまな温度のポリエチレン溶媒について行なった。残留油量をIR分析により定量化した。結果および工程パラメータ (すなわち、溶媒温度) を次の表1に示した。

または上記の組合せのいずれかの故に、ポリエチレンを塩油に所望の濃度 (一般に溶液に対して5〜10重量%のポリエチレン) で完全に溶解させるべく十分高い (例えば、約200℃) ことは分かるであろう。強力混合容器15から、溶液は内部に制御された流速でギヤポンプとハウジング23に過度に高い圧力でポリエチレン溶液を送るために、モーター22により運転されるスクリュウ20があるバレル19を持つている抽出装置18へ供給される。モーター24は、ギヤポンプ23を駆動し、そして円形、X形または長円形の、または繊維を形成することを望むときは紡糸口金の平面に比較的小さい長軸を持つさまざまな形のもののうちのいずれかの、またフィルムを形成することを望むときは紡糸口金の平面に長い長軸を持つ長方形または他の形を有することができる、複数の紡糸孔を含む紡糸口金25を通して、また熱いポリエチレン溶液を押し出すべく設けられている。混合容器15中、抽出装置18中および紡糸口金25における溶液の温度は全て、塩油中のポリエチレンに対するゲル化温度 (おおよそ約100〜約130℃) を超えるように選ばれた第1の温度 (例えば約200℃) と同じかまたはそれ以上である。

温度は、混合容器15から抽出装置18、さらには紡糸口金25まで変化してもよい (例えば、約220℃、約210℃および約200℃)、あるいは一定であってもよい (例えば、約220℃)。しかしながら、全ての点において、溶液中のポリエチレンの濃度は実質的に同じであるのが好ましい。紡糸孔の数、したがって形成される繊維の本数は選択的ではなく、紡糸孔の割合の良い数は16、120、240である。

紡糸口金25から出たポリエチレン溶液は、場合によっては窒素のような不活性ガスで囲まれ、充填されていてもよい、そして場合によっては冷却を促進するためにガスの流れが供給されていてもよい、エアギャップ27を通過する。塩油を含む有している複数のゲル繊維28はエアギャップ27を通過し、そしてさまざまな液体のいずれかを含有する急冷浴30に入り、エアギャップ27と急冷浴30の間においてポリエチレン/塩油系が固化してゲルを生成するように塩油中のポリエチレンの溶解度が比較的低い第2の温度まで繊維を冷却する。急冷浴30中の急冷液は水であるのが好ましい。エアギャップ27で若干の延伸が許さ

れるが、それは約10:1以下であるのが好ましい。

急冷浴30中のローラー31と32は繊維を急冷浴を通して供給するように、好ましく延伸がほとんどまたは全く行われないように作動する。若干の延伸がローラー31と32を横断して起こる場合、若干の破断が繊維からしり出るが、これは急冷浴30中で最上層として収束することができる。

急冷浴30から、冷たい第1ゲル繊維33は、第2の抽出溶媒が管路38を巡って供給され、そして装置37内にある温度に維持されている溶媒抽出装置37へ進む。第2の抽出溶媒は第1の紡糸溶媒の破断に対する溶媒であるポリエーテル溶媒である。第2の抽出溶媒はまた水に対する溶媒でもあるがポリエーテルに対しては非溶媒である。第2の抽出溶媒は、好ましくは、ジエチレングリコールジエチレンエーテルのようなポリアルキレングリコールのモノアルキルまたはアルキルエーテルである。第2の抽出溶媒はゲル繊維から破断紡糸溶媒を抽出し、繊維の重量に基づいて約15.0重量%以下の破断、そしてより好ましくは繊維の重量に基づいて約1.5重量%以下の破断を含有する繊維構造物、および破断の第1紡糸溶媒とポリエーテルの第2抽出溶媒からなる第1溶液を形成する。溶液は溶液抽出管路41によって、溶液が第3の抽出溶媒、好ましくは水で抽出される溶媒分離機41へ運ばれ、2つの液相、即ち紡糸溶媒から成る第1相（紡糸溶媒は第1相の重量に基づいて少なくとも約80%、好ましくは少なくとも約90%、より好ましくは少なくとも約95%そして最も好ましくは約99重量%）、および第2と第3の抽出溶媒の溶液からなる第2相からなる不均質な液体混合物を形成する。これらの非混和性の相は分離され、その紡糸溶媒相は管路42および11によって混合機10へ運ばれる。第2相は管路49によって抽出溶媒回収装置46へ運ばれ、そこで第2と第3の抽出溶媒が、例えば第2抽出溶媒がジエチレングリコールジエチレンエーテルであって、第3の抽出溶媒が水であるときは、例えば温度誘発相分離法のようなある種の適当な方法により分離される。分離された第2の抽出溶媒は管路43および38によって溶媒抽出装置37へ運ばれ、他方第3の抽出溶媒は管路40(a)によって溶媒抽出装置41へ運ばれる。溶媒抽出装置37から導出される繊維構造物44は実質的に抽出溶媒と比較的少量の破断のみを含有する。繊維構造物44は第1のゲル繊維33に比べて若干収縮

しているだろう。繊維構造物44は次いで洗浄室45へ運ばれ、そこで第2抽出溶媒を含有する繊維構造物44は第2抽出溶媒が可溶性である（第3抽出溶媒のような）洗浄溶媒で洗浄されて構造物44から第2抽出溶媒を除去する。洗浄溶媒は好ましくは抽出溶媒の揮発性よりも小さい揮発性を有する（沸点が約100℃以下）。好ましい洗浄溶媒はメタノールおよびエタノールのような低分子量アルコール、および水である。本発明の好ましい実施態様において、洗浄溶媒は第3抽出溶媒と同じ液体である。最も好ましい洗浄溶媒は水である。

構造物44は、構造物44から第2抽出溶媒（第2抽出溶媒のものと温度に基づいて）の約5重量%まで、好ましくは約1重量%まで、より好ましくは約0.2重量%まで除去するのに十分な時間および程度洗浄される。好ましい実施態様においては、洗浄溶媒と第2抽出溶媒は同じであるから、洗浄溶媒と第3抽出溶媒の溶液は管路47によって溶媒回収装置46へ運ばれ、そこで洗浄溶媒と抽出溶媒が分離される。洗浄後、洗浄溶媒と第2抽出溶媒からなる混合物は、洗浄溶媒中の第2抽出溶媒の濃度が構造物44から第2抽出溶媒を効果的に除去するには高過ぎるようになるまで、例えば管路（図示せず）のような都合の良い手段によって1回またはそれ以上作業室45に再循環させることができ、その後単位装置46に運ばれる。しかしながら、洗浄溶媒と第3抽出溶媒が相違する場合の本発明のこのような実施態様においては、溶液は洗浄溶媒/第2抽出溶媒分離室（図示せず）へ運ばれ、そこで溶媒が分離され、洗浄溶媒は洗浄室45に、また第2抽出溶媒は例えば管路（図示せず）のようなある種の適当な手段により装置37に運ばれる。

洗浄された繊維構造物50は乾燥装置51に運ばれる。乾燥装置51において、洗浄溶媒は繊維構造物50から蒸発せしめられ、本質的に未延伸のキセロゲル繊維52を形成し、スプール53により引き取られる。

スプール53の引取りが許容されるよりも遅い供給速度で延伸システムを運転することが望まれるならば、スプール53から、または複数のそのようなスプールから、繊維は駆動されている供給ロール54および遊びロール55の上を越えて第1の加熱室56の中に供給される。十分な熱が管56に加えられて繊維温度を約120〜約140℃にもたす。繊維は、駆動ロール58と遊びロール59によ

り引取られる部分的に延伸された繊維57を形成するように比較的高い延伸率

（例えば5:1）で延伸される。ロール58および59から、繊維は第2の加熱管60を通して引取られ、それより幾分高い温度、例えば約130〜約160℃になるように加熱され、そして加熱管60中で所望のように、例えば約1.8:1の延伸率を付与するのに十分な速度で運転されている駆動引取りロール61と遊びロール62により引取られる。この第1の実施態様において製造された2回延伸繊維63は引取りスプール64により引取られる。

この実施例に記載された本発明のこの好ましい実施態様の10のプロセス工程に関して、溶液生成工程Aは混合機13および15中で行なわれることが分かる。押出工程Bは装置18および23によって、特に紡糸口金25を通して行なわれる。冷却工程Cはエアキャップ27と急冷浴30中で行なわれる。抽出工程Dは溶媒抽出装置37中で行なわれる。抽出溶媒と紡糸溶媒の分離工程Eは分離機41中で行なわれる。第2と第3の抽出溶媒の分離工程Fは装置46中で行なわれる。繊維洗浄工程Gは洗浄室45中で行なわれる。洗浄溶媒と抽出溶媒の回収工程Hは洗浄溶媒と第3抽出溶媒が同じであるこの好ましい実施態様においては装置46中で行なわれる。乾燥工程Iは乾燥装置51中で行なわれる。延伸工程Jは要素53〜64中で、特に加熱管56および60中で行なわれる。しかしながら、この系のさまざまな他の部分はまた、加熱管58と60の温度よりも実質的に低い温度においてさえ、若干の延伸を進行することができることは理解されるであろう。例えば、若干の延伸（例えば2:1）が急冷浴30中で、溶媒抽出装置37中で、洗浄装置45中で、乾燥装置51中で、または溶媒抽出装置37と乾燥装置51の間で起こりうる。

#### 実施例 6

ゲル紡糸スペクトラの繊維の試料（10.2211g、破断約76%）を50gのジエチルカルビトールで、定期的に攪拌しながら50℃において30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。繊維を次いで周囲温度（23〜24℃）の水（各段階共15分間）にて4回すすぎ、そして真空中、110℃にて15分間乾燥した。乾燥繊維の重量は2.4572gであった。繊維中の残留油は赤外分析により0.3重量%であることが確認された。

#### 実施例 7

ゲル紡糸スペクトラの繊維の試料（10.4084g、破断約76%）を50gのジエチルカルビトールによって、各々室温にて30分間抽出した。繊維を4回周囲温度の水で、各段階について15分間すすいだ。繊維を次いで真空中、110℃にて15分間乾燥した。乾燥繊維の重量は2.5091gであった。繊維中に残った残留油は赤外分析によれば0.8重量%であった。

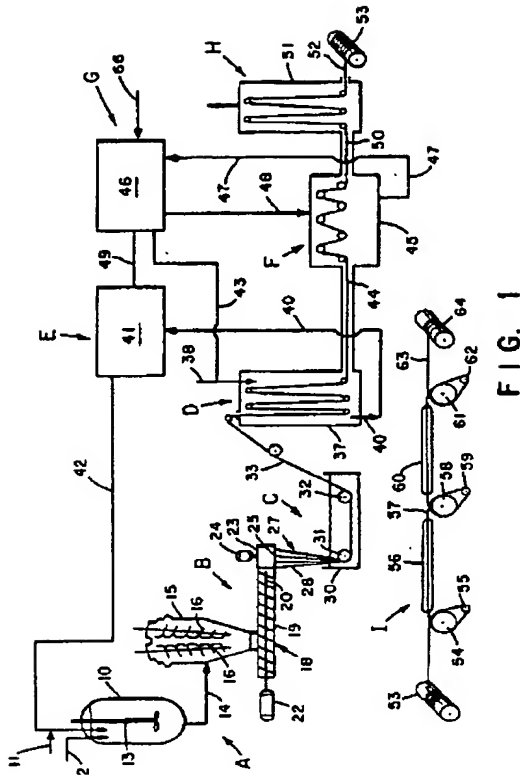


FIG. 1

## 国际調査報告

PCT/US 92/10571

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
According to International Patent Classification (IPC) in its latest edition: Classification and IPC	
Int.Cl. 5	001F13/04; 001F6/01
2. PRIORITY CLAIMS	
Priority Documents: 1 document	
Classification System	Classification System
Int.Cl. 5	001F
Drawings: Attached sheet (see also International Classification)	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
A	DE, B. 1 052 057 (STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AKTIEBOLAG) 5 March 1959 see the whole document
A	GB, A. 1 214 540 (SOCIETA ITALIANA RESINE S.P.A.) 2 December 1970 see the whole document
A	EP, A. 0 062 789 (BASF AG) 20 October 1982 see page 2, line 17 - page 3, line 29 see page 7, line 15 - page 8, line 4
A	US, A. 4 334 102 (WILMOT H. DECKER ET AL.) 8 June 1982 cited in the application see the whole document
4. CERTIFICATION	
Date of the patent (European or the International)	Date of filing or the International Patent Report
23 MARCH 1993	08.04.93
Examination (European Patent Office)	Signature of the International Patent Office
EUROPEAN PATENT OFFICE	TARRIDA TORRELL, J.B.

5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)	
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
A	EP, A. 0 064 167 (ALLIED CORPORATION) 10 November 1982 cited in the application

## 国际調査報告

US 9210571  
SA 60028

This is a copy from the patent family documents relating to the patent documents cited in the international classification search report. The documents are as contained in the European Patent Office (EPO) file. The European Patent Office is in the process of examining the patent documents which are hereby given for the purpose of information. 23/03/93

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family (document ID)	Publication date
DE-B-1052057		DE-A- 524580	
		DE-B- 1124628	
		FR-A- 1074723	
		GB-A- 106154	
		GB-B- 706154	
		NL-C- 84821	
		NL-D- 174886	
GB-A-1214540	02-12-70	None	
EP-A-0062789	20-10-82	DE-A- 3112661	14-10-82
		CA-A- 1178789	04-12-84
		JP-A- 67174385	27-10-82
		US-A- 4414004	08-11-83
US-A-4334102	08-06-82	None	
EP-A-0064167	10-11-82	US-A- 4413110	01-11-83
		AD-B- 581702	02-03-89
		AD-B- 549453	10-01-86
		AU-A- 8225482	04-11-82
		CA-A- 1174818	29-09-84
		JP-A- 58055228	12-01-83
		US-A- 4536536	20-08-85
		US-A- 4551296	05-11-85

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP

(72)発明者 ベレンボーン, モリス・ビー  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07901,  
サミット, クレスト・ドライブ 59

(72)発明者 リット, モートン・エイチ  
アメリカ合衆国オハイオ州44118, ユニバ  
ーシティ・ハイツ, チャーニー・ロード  
2575

(72)発明者 ハッカー, スコット・エム  
アメリカ合衆国ニューヨーク州10023, ニ  
ューヨーク, ウェスト・エンド・アベニュー  
150, ナンバー9エイ

(72)発明者 ボーズ, アンジャナ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07896,  
ランドルフ, ウェスト・ハノーバー・アベ  
ニュー 122